

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 06194771  
 PUBLICATION DATE : 15-07-94

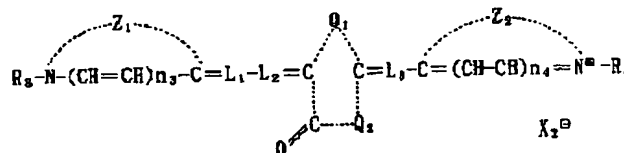
APPLICATION DATE : 24-12-92  
 APPLICATION NUMBER : 04344182

APPLICANT : KONICA CORP;

INVENTOR : SANPEI TAKESHI;

INT.CL. : G03C 1/06 G03C 1/18 G03C 1/295

TITLE : SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC MATERIAL



ABSTRACT : PURPOSE: To provide a high sensitivity in red wavelength area, and reduce color residual contamination after processing by containing an nucleus making accelerator in a silver halide emulsifier layer, and spectrally sensitizing it with a specified spectral sensitizing pigment.

CONSTITUTION: A silver halide photographic material contains an nucleus making accelerator in a silver halide emulsion and/or the other hydrophilic colloidal layer, and it is further spectrally sensitized by at least one kind of spectral sensitizing pigment represented by the formula. In the formula, Z<sub>1</sub> and Z<sub>2</sub> each represent an atomic group necessary for forming 5-membered and/or 6-membered nitrogenous heterocycles; R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> each represent a saturated or unsaturated fatty group, Q<sub>1</sub> and Q<sub>2</sub> each represent an atomic group necessary for forming a 4-tiazolinone or imidazolinone ring; L<sub>1</sub>-L<sub>3</sub> each represent a methine group; and L<sub>1</sub> and R<sub>3</sub>, L<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> may be connected to each other by a methylene chain, respectively, to form a nitrogenous heterocycle. X represents a mineral acid or organic acid anion, and n<sub>3</sub> and n<sub>4</sub> each represent 0 or 1.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-194771

(43) 公開日 平成6年(1994)7月15日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C	1/06	5 0 1		
	1/18			
	1/295			

審査請求 未請求 請求項の数1(全26頁)

(21) 出願番号	特願平4-344182	(71) 出願人	000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
(22) 出願日	平成4年(1992)12月24日	(72) 発明者	▲高▼向 保彦 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内
		(72) 発明者	三瓶 武司 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料

(57) 【要約】

【構成】 支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層及び／又はその他の親水性コロイド層中にヒドラジン誘導体を含有するハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀乳剤層及び／又はその他の親水性コロイド層中に造核促進剤を含有し、さらに3枚のバンク色素より選ばれた少なくとも1種の分光増感色素により分光増感されていることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【効果】 赤色波長域に高感度を有し、かつ現像処理後の残色汚染の少なく、しかも高温下で保存した場合にも黒ボツの発生が少ないハロゲン化銀写真感光材料の提供。

特開平6-194771

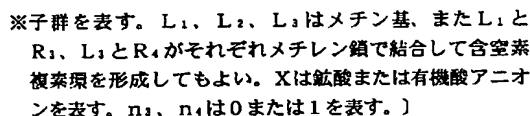
2

\*コロイド層中に造核促進剤を含有し、さらに下記一般式

〔１〕～〔３〕から選ばれる少なくとも１種の分光増感色素により分光増感されていることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

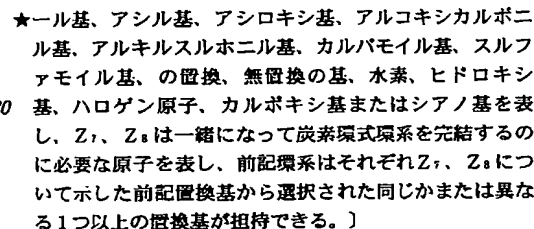
【化1】

【化1】



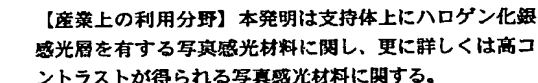
【化2】

【化2】



【化3】

【化3】



**[0002]**

【従来の技術】写真製版工程には連続調の原稿を網点画像に変換する工程が含まれる。この工程には、超硬調の画像再現をなしうる写真技術として、伝染現象による技術が用いられてきた。

50 【0003】伝染現像に用いられるリス型ハロゲン化銀

写真感光材料は、例えば平均粒径が $0.2\mu\text{m}$ で粒子分布が狭く粒子の形も整っていて、かつ塩化銀の含有率の高い（少なくとも50モル%以上）塩化銀乳剤よりなる。このリス型ハロゲン化銀写真感光材料を亜硫酸イオン濃度が低いアルカリ性ヒドロキノン現像液、いわゆるリス型現像液で処理することにより、高いコントラスト、高鮮鋭度、高解像力の画像が得られる。

【0004】しかしながら、これらのリス型現像液は空気酸化を受けやすいことから保恒性が極めて悪いため、連続使用の際において現像品質を一定に保つことは難しい。

【0005】上記のリス型現像液を使わずに迅速に、かつ高コントラストの画像を得る方法が知られている。例えば特開昭56-106244号公報明細書等に記載されているようなヒドラジン誘導体を用いた方法である。これらの方法によれば、保恒性が良く、迅速処理可能な現像液で処理することによっても硬調な画像が得ることが出来る。

【0006】一方、赤色波長領域で発光する例えばレーザー光源により記録するハロゲン化銀写真感光材料が印刷製版分野や医療分野で頻繁に使われるようになってきた。特に印刷製版分野においては、ファクシミリやカラーキャナフィルムが多数使用されており、光源としては632.8nmに出力波長を有するHeNeレーザーや650~700nmに出力波長を有する発光ダイオード(LED)や670~680nmに出力波長を有する赤色半導体レーザーなどが主に用いられている。

【0007】これらの露光装置は、低コスト、軽量化の観点から平面走査タイプや内面走査タイプが主流になってきている。平面走査タイプや内面走査タイプで露光される場合は、フィルム上でフリンジが出やすいため、硬調な画像が得られる感光材料を使用することが好ましい。好ましい感光材料のうちのひとつとして、前記のようなヒドラジン誘導体と600~700nmに分光増感させるバンクローマチック増感色素を組み合わせた方法を利用することができる。具体的な例としては、特開平2-124560号、同2-125248号、同3-100543号公報明細書等に記載がある。

【0008】ハロゲン化銀写真感光材料には、上記のような赤色光源において高い分光増感特性と併せて、現像処理後の残色汚染性の改良及び感光材料の保存安定性の向上が重要な技術である。

【0009】特に最近の動向として処理の迅速化、簡素化あるいは低補充化等により、処理時の残色汚染が不十分になりやすい。その結果、性能上支障をきたし、商品価値を損なうという問題が生じている。

【0010】上記の具体的な例に記載されているバンクローマチック増感色素を用いた感光材料は、残色汚染の除去が不十分であった。また保存時、特に高温下で保存した場合には、未露光部に砂状の欠陥、いわゆる黒ボツが発生しやすく問題であった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の第1の目的は、赤色波長域に高感度を有し、かつ現像処理後の残色汚染の少ないハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

【0012】本発明の第2の目的は、高温下で保存した場合にも黒ボツの発生が少ないハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の上記課題は、支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層及び/又はその他の親水性コロイド層中にヒドラジン誘導体を含むハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀乳剤層及び/又はその他の親水性コロイド層中に造核促進剤を含有し、さらに前記一般式〔1〕~〔3〕（化1~3）から選ばれる少なくとも1種の分光増感色素により分光増感されていることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料により達成される。

【0014】以下、本発明について具体的に説明する。

【0015】本発明に用いられるヒドラジン誘導体の構造としては、下記一般式〔H〕で表わされることが好ましい。

【0016】

〔化4〕

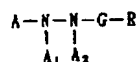
(4)

特開平6-194771

5

6

一般式 (H)



式中 A はアリール基、又は硫黄原子又は酸素原子を少なくとも一つ含む複素環基を表し、G は

O

O

||

||

-(C)-基、スルホニル基、スルホキシ基、-P-

|

R

基、又はイミノメチレン基を表し、n は 1 又は 2 の整数を表し、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub> はともに水素原子或は一方が水素原子で他方が置換もしくは無置換のアルキルスルホニル基、又は置換もしくは無置換のアシル基を表し、R は水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、カルバモイル基、オキシカルボニル基又は -O-R<sub>3</sub> 基を表し、R<sub>3</sub> はアルキル基又は飽和複素環基を表す。

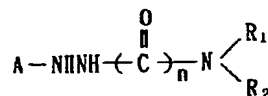
【0017】

\* \* 【化5】

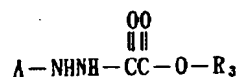
更に下記一般式 (A) (B) であることが好ま

しい。

一般式 (A)



一般式 (B)



【0018】式中、A はアリール基、又は、硫黄原子又は酸素原子を少なくとも一つ含む複素環基を表し、n は 1 又は 2 の整数を表す。n=1 の時、R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> はそれぞれ水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、アリー

ルオキシ基、又はヘテロ環オキシ基を表す。ただし n=2 の時、R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> のうち少なくとも一方はアルケニル基、アルキニル基、飽

和複素環基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、アリールオキシ基、又はヘテロ環オキシ基を表すものとする。R<sub>1</sub>はアルキニル基又は飽和複素環基を表す。

【0019】一般式〔A〕又は〔B〕で表される化合物には、式中の-NHNH-の少なくともいずれかのHが置換基で置換されたものを含む。

【0020】更に詳しく説明すると、Aはアリール基（例えば、フェニル、ナフチル等）、又は、硫黄原子又は酸素原子を少なくとも一つ含む複素環基（例えば、チオフェン、フラン、ベンゾチオフェン、ピラン、等）を表す。

【0021】R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>はそれぞれ水素原子、アルキル基（例えば、メチル、エチル、メトキシエチル、シアノエチル、ヒドロキシエチル、ベンジル、トリフルオロエチル等）、アルケニル基（例えば、アリル、ブテニル、ペンテニル、ペンタジエニル等）、アルキニル基（例えば、プロパルギル、ブチニル、ペンチニル等）、アリール基（例えば、フェニル、ナフチル、シアノフェニル、メトキシフェニル等）、複素環基（例えば、ピリジン、チオフェン、フランの様な不飽和複素環基及びテトラヒドロフラン、スルホランの様な飽和複素環基）、ヒドロキシ基、アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、ベンジルオキシ、シアノメトキシ等）、アルケニルオキシ基（例えば、アリルオキシ、ブテニルオキシ等）、アルキニルオキシ基（例えば、プロパルギルオキシ、ブチニルオキシ等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ、ナフチルオキシ等）、又はヘテロ環オキシ基（例えば、ピリジルオキシ、ピリミジルオキシ等）を表し、n=1の時、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は窒素原子と共に環（例えば、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン等）を形成してもよい。

【0022】ただしn=2の時、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>のうち少なくとも一方はアルケニル基、アルキニル基、飽和複素環基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、アリールオキシ基又はヘテロ環オキシ基を表すものとする。

【0023】R<sub>3</sub>で表されるアルキニル基及び飽和複素環基の具体例としては、上述したようなものが挙げられる。

【0024】Aで表されるアリール基、又は、硫黄原子又は酸素原子を少なくとも一つ有する複素環基に、種々の置換基が導入できる。導入できる置換基としては例えばハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホニル基、アルコキシカルボ

ニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アシル基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アリールアミノチオカルボニルアミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基などが挙げられる。これらの置換基のうちスルホンアミド基が好ましい。

【0025】各一般式中、Aは耐拡散基又はハロゲン化銀吸着促進基を少なくとも一つ含むことが好ましい。耐拡散基としてはカプラー等の不動態写真用添加剤において常用されているバラスト基が好ましい。バラスト基は8以上の炭素数を有する写真性に対して比較的不活性な基であり、例えばアルキル基、アルコキシ基、フェニル基、アルキルフェニル基、フェノキシ基、アルキルフェノキシ基などの中から選ぶことができる。

【0026】ハロゲン化銀吸着促進基としてはチオ尿素基、チオウレタン基、複素環チオアミド基、メルカプト複素環基、トリアゾール基などの米国特許4,385,108号に記載された基が挙げられる。

【0027】一般式〔A〕及び〔B〕中の-NHNH-のH、即ちヒドラジンの水素原子は、スルホニル基（例えばメタンスルホニル、トルエンスルホニル等）、アシル基（例えば、アセチル、トリフルオロアセチル、エトキシカルボニル等）、オキザリル基（例えば、エトキザリル、ビルボイル等）等の置換基で置換されていてもよく、一般式〔A〕及び〔B〕で表される化合物はこのようなものをも含む。

【0028】本発明においてより好ましい化合物は、一般式〔A〕のn=2の場合の化合物、及び一般式〔B〕の化合物である。

【0029】一般式〔A〕のn=2の化合物において、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>が水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、飽和又は不飽和複素環基、ヒドロキシ基、又はアルコキシ基であり、かつR<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>のうち少なくとも一方はアルケニル基、アルキニル基、飽和複素環基、ヒドロキシ基、又はアルコキシ基を表す化合物が更に好ましい。

【0030】上記一般式〔A〕、〔B〕で表される代表的な化合物としては、以下に示すものがある。但し当然のことであるが、本発明において用い得る一般式〔A〕、〔B〕の具体的化合物は、これらの化合物に限定されるものではない。

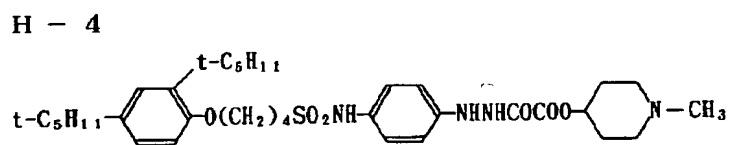
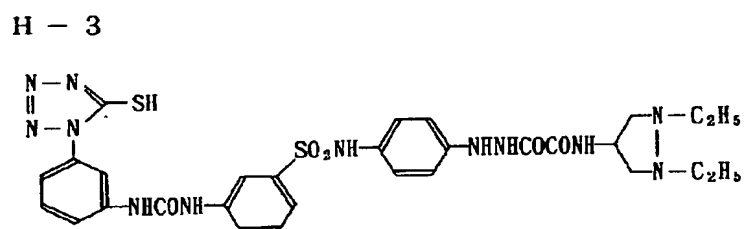
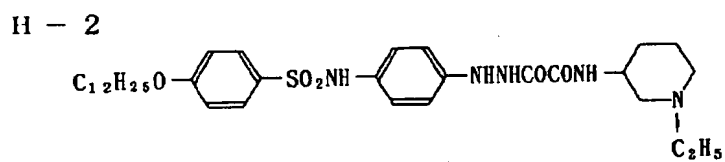
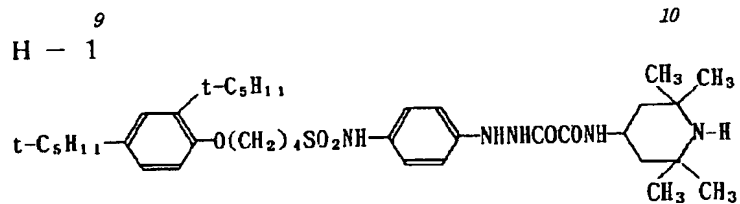
【0031】具体的化合物例

【0032】

〔化6〕

(6)

特開平6-194771



[0033]

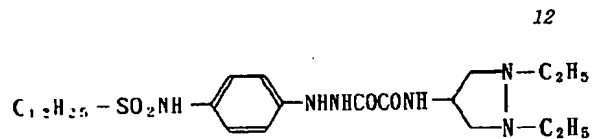
[化7]



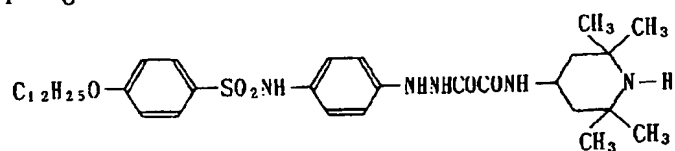
(7)

特開平6-194771

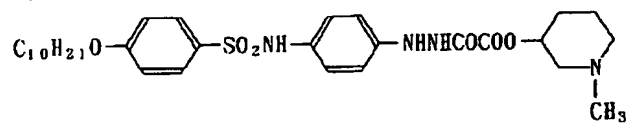
H - 5



H - 6



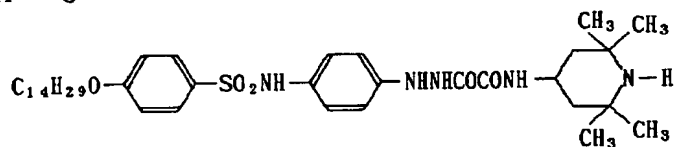
H - 7



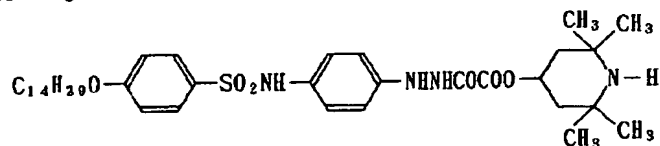
[0034]

\* \* [化8]

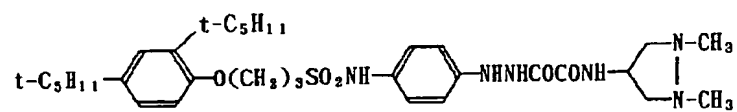
H - 8



H - 9



H - 10



[0035]

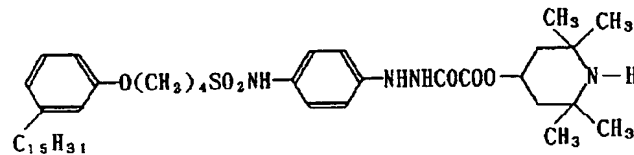
[化9]

(8)

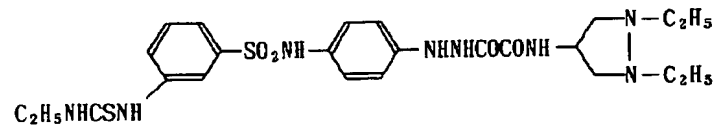
特開平6-194771

13  
H-11

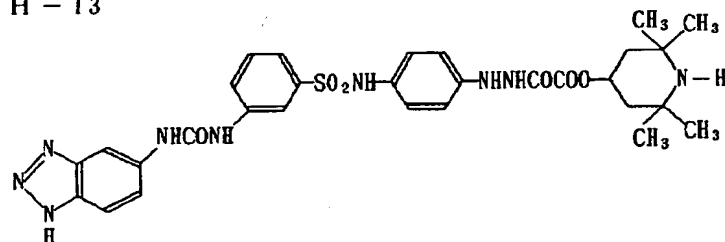
14



H-12



H-13



【0036】本発明で用いられる造核促進剤としてはアミン化合物、ヒドラジン化合物、四級オニウム塩化合物およびカルビノール化合物等が挙げられるが、アミン化合物およびカルビノール化合物が好ましい。これらの造核促進剤は特開平4-56749号公報、特開昭63-124045号公報、同62-187340号公報に記載されているものが挙げられる。これらの化合物は分子内に耐拡散性またはハロゲン化銀吸着基を有するものが好ましい。その他具体的には以下の特許に記載の化合物が挙げられる。特願平3-29

30

5926号明細書、同3-293366号明細書、同3-286619号明細書、同4-33451号明細書等に記載の化合物である。

【0037】更に具体的には以下のような造核促進剤が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0038】特開平4-56949号公報記載の化合物として

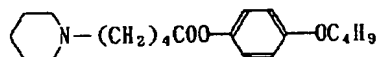
【0039】

【化10】

15

16

(1) 具体例Ⅲ-9の化合物



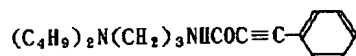
(2) 具体例Ⅲ-17の化合物



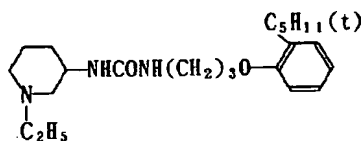
(3) 具体例V-a-2の化合物



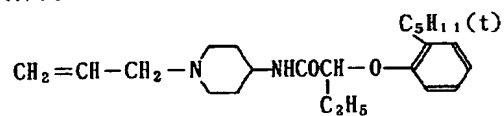
(4) 具体例V-a-8の化合物



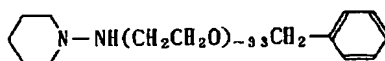
(5) 具体例V-c-15の化合物



(6) 具体例V-c-17の化合物



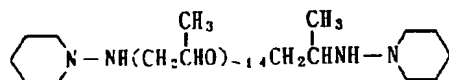
(7) 具体例VI-a-7の化合物



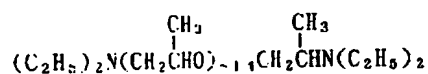
[0040]

40 [化11]

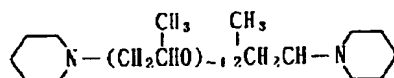
17  
(8) 具体例VI-a-23の化合物



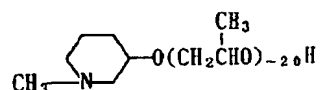
(9) 具体例VI-b-3の化合物



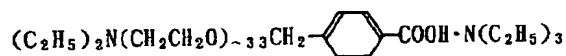
(10) 具体例VI-b-4の化合物



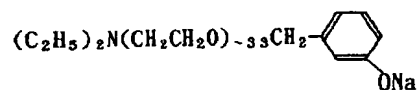
(11) 具体例VI-b-14の化合物



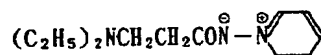
(12) 具体例VI-c-29の化合物



(13) 具体例VI-c-30の化合物



(14) 特願平3-295926号明細書記載の具体例I-1の化合物

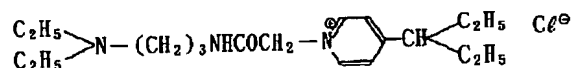


以上の化合物が挙げられる。更に

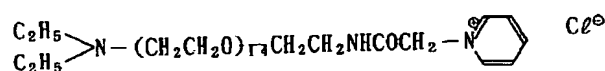
19

20

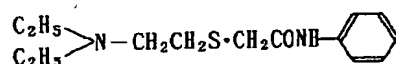
- (15) 特願平3-293366号明細書記載の具体例 I-2 の化合物



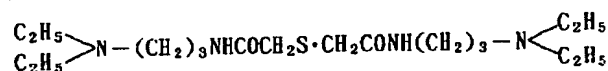
- (16) 特願平3-293366号明細書記載の具体例 I-26 の化合物



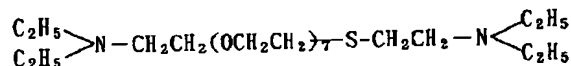
- (17) 特願平3-286619号明細書記載の具体例 I-1 の化合物



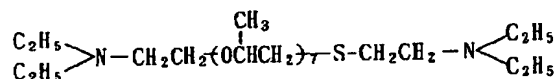
- (18) 特願平3-286619号明細書記載の具体例 I-31 の化合物



- (19) 特願平4-33451号明細書記載の具体例 I-5 の化合物



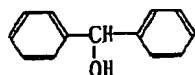
- (20) 特願平4-33451号明細書記載の具体例 I-21 の化合物



- (21) 特開昭63-124045号公報記載の具体例15の化合物



- (22) 特開昭62-187340号公報記載の具体例1の化合物



【0042】次に一般式(1)について説明する。

【0043】一般式(1)中、Z<sub>1</sub>及びZ<sub>2</sub>は、各々シアニン色素で通常用いられる5員環及び又は6員環の含窒素複素環を形成するに必要な原子群を表す。この複素環の炭素原子には増感性に悪影響を与えない置換基がついていてもよい。この複素環としては例えばチアゾリノール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、ナフトチアゾール環、セレナゾール環、ベンゾセレナゾール環、ナフトセレナゾール環、オキサゾール環、ベンズオキサゾール環、ナフトオキサゾール環、2-キノリン環、4-キノリン環、2-ピリジン環、4-ピリジン環、3,3-ジアルキルインドレニン環、ベンズイミダゾール環等であって、この

複素環の炭素原子にはハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、モノアリール基などの置換基がついていてもよい。

【0044】R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、各々飽和又は不飽和脂肪族例えば低級アルキル基(炭素数8以下のもの)、置換アルキル基(好ましくはアルキル基ラジカル炭素数5以下のもの)を表す。Q<sub>1</sub>とQ<sub>2</sub>は、4-チアゾリジノン、4-イミダゾリジノンを形成するに必要な原子群を表す。

【0045】チアゾリジノンまたはイミダゾリジノンの3の位置の窒素原子についている置換基としては、例えばアルキル基、アリール基、アラールキル基、アリール基、ヒドロキシアルキル基、カルボキシアルキル基、アルコ

21

キシカルビニル基等をおけることができる。

【0046】式(1)及び(2)は、メチン基又は置換メチン基、—CH=CH—を表す。ここにR<sub>2</sub>は所望により置換されたメチン基、メチン基又はアリール基を表す。また、式(1)及び(2)はそれぞれメチレン基で結合して含窒素化合物(例として、イミダゾール等)を形成していてもよい。n、mはそれぞれ0または1を表す。0のとき色素はペクチン誘導体となる。

【0047】Xは硫酸基又は有機酸アニオン例えばクロライド、ブリンイド、ヨーザイド、パークロレイト、\*10

1-1

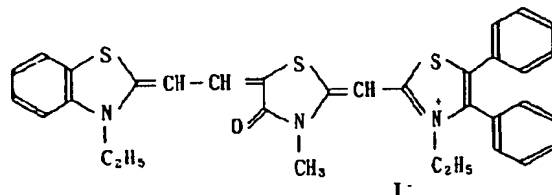
22

\*ベンゼンスルホネート、p-トルエンスルホネート、メチルサルフェート、エチルサルフェート等を表す。

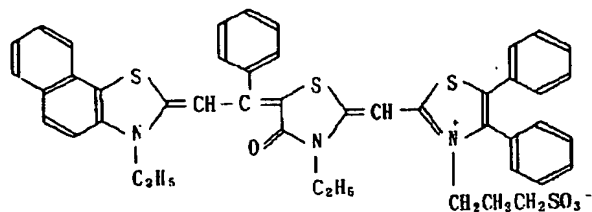
【0048】次に本発明に使用される一般式(1)で示される増感色素の具体的化合物としては特願平3-324768号記載の化合物を用いることができ、例えば以下の化合物が好ましく用いられる。しかし増感色素は、これに限定されるものではない。

【0049】

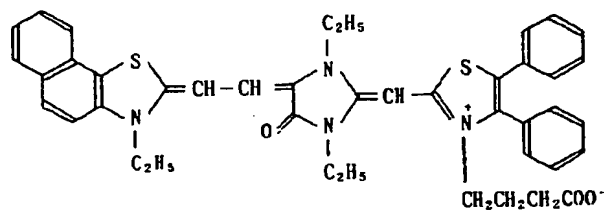
【化13】



1-2



1-3

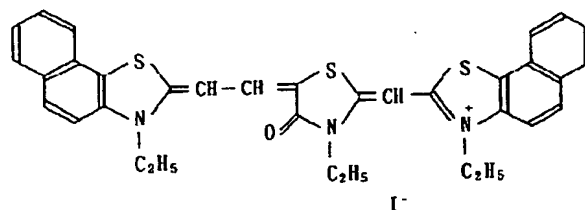


【0050】

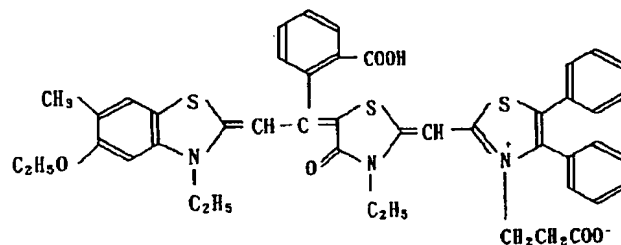
【化14】

23  
1 - 4

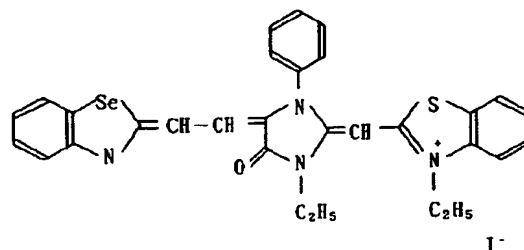
24



1 - 5



1 - 6



【0051】尚、本発明のハロゲン化銀写真感光材料に使用される増感色素類は米国特許第2,503,776号、英国特許742112号、仏国特許2065662号、特公昭40-2346号を参照すれば容易に合成することができる。

【0052】次に一般式〔2〕について説明する。

【0053】一般式〔2〕に使用される「水溶性基」とは、化合物の構造と生理活性との関係をとらえた所謂構造活性相関にて用いられるHansch法の $\pi$ 値が負の値を有するものを指す。なおHansch法に関してはJ. Med. Chem. 16, 1207 (1973)、同20, 304 (1979) に詳細に記載されている。

【0054】本発明により使用する増感色素中の水溶性基の数は2又は3であるのが好ましい。

【0055】水溶性基を有する前記有機基は、以下に示

すが本発明はこれらに限定されるものではない。すなわち $-(CH_2)_n-COOM$ 、 $-C_2H_5-COOM$ 、 $-CH_2-C_2H_5-COOM$ 、 $-(CH_2)_n-SO_3M$ 、 $-C_2H_5-SO_3M$ 、 $-CH_2-C_2H_5-SO_3M$ 、 $-CH_2-COO-CH_2-COO-R_8$ 及び $-CH_2-COO-CH_2-COO-R_8$ から選択され、 $n$ は1~4の整数であり、 $M$ は水素、アンモニウム、アルカリ金属原子、又は有機アミン塩であり、 $R_8$ はアルキル基である。

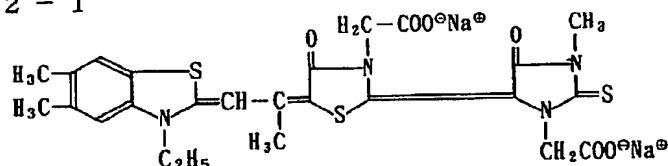
【0056】水溶性基を有する有機基を表わさない $Z_1$ ~ $Z_6$ の基は、水素、アルキル基例えばメチル及びエチル基、置換アルキル基、アルケニル基例えばアリール基、置換アルケニル基、アリール基例えばフェニル基、又は置換アリール基例えばp-トリル基から選択した意義を有する。

【0057】一般式〔2〕における $Z_7$ 及び $Z_8$ は同じか

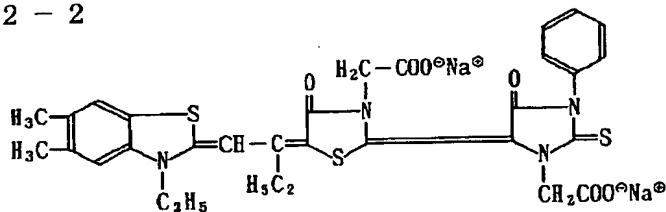
25

又は異なり、それぞれ水素、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アルキル基例えばメチル、エチル及びプロピル基、置換アルキル基例えばトリフルオロメチル基及び2,2-トリフルオロエチル基、アルケニル基例えばアリル基、置換アルケニル基、アルコキシ基例えばメトキシ及びエトキシ基、アルキルチオ基、例えばエチルチオ基、置換アルキルチオ基、アリールチオ基例えばフェニルチオ基、置換アリールチオ基、アリール基例えばフェニル基、置換アリール基例えばp-トリル基、アシル基例えばアセチル及びプロピオニル基、アシロキシ基例えばアセトキシ及びプロピオニルオキシ基、アルコキシカルボニル基例えばメトキシカルボニル及びエトキシカルボニル\*

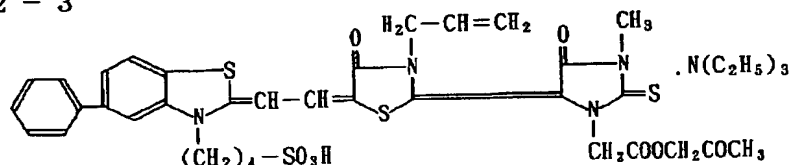
2 - 1



2 - 2



2 - 3



【0060】次に一般式(3)について詳しく説明する。

【0061】式中、Z<sub>1</sub>及びZ<sub>2</sub>はヘテロ環を完成するために必要な原子群を表し、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>はアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基でR<sub>3</sub>はR<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>と同じ置換基または置換アミノ基、アミド基、イミノ基、アルコキシ基及びヘテロ環基を表す。

【0062】L<sub>1</sub>～L<sub>9</sub>はメチン基を表し、m及びnは0、1又は2で、l及びpは0又は1を表す。Xは対イオンを表す。

【0063】上記一般式(3)のZ<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>で構成される複素環としては、例えばオキサゾリン、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール、ナフトオキサゾール、チアゾリン、チアゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、セレナゾリン、セレナゾール、ベンゾセレナゾール、ナフトセレナゾール、テルラ

26

\*基、アルキルスルホニル基例えばメチルスルホニル基、カルバモイル基、置換カルバモイル、スルファモイル基、置換スルファモイル基、カルボキシ基及びシアノ基を表す。又はZ<sub>1</sub>とZ<sub>2</sub>が一緒になって炭素環式環系例えばベンゼン又はナフタレン環系を完結するのに必要な原子を表し、これらは同じか又は異なるそしてZ<sub>1</sub>及びZ<sub>2</sub>についてそれぞれ示した前記置換基から選択した置換基の一つ以上を担持していてもよい。

【0058】以下、一般式(2)で表わされる化合物の具体例を挙げる。

【0059】

【化15】

ゾール、ベンゾテルラゾール、ピリジン、キノリン、ベンゾキノリン、インドレニン、ベンゾインドレニン、ベンゾイミダゾール、ピロリン環などが挙げられる。

【0064】これらの複素環には公知の置換基が置換されていてよく、例えばアルキル、アルコキシ、アリール、ヒドロキシ、カルボキシ、アルコキシカルボニル、ハロゲンなどが挙げられる。

【0065】上記一般式(3)のR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>が表すアルキル基としては炭素数1～6のものが好ましく、直鎖、分岐、環状のいずれでもよい。アルキル基は置換基を有していてもよく、例えばメチル、エチル、iso-プロピル、シクロヘキシル、アリル、トリフルオロメチル、β-ヒドロキシエチル、アセトキシメチル、カルボキシメチル、エトキシカルボニルメチル、β-メトキシエチル、γ-メトキシプロピル、β-ベンゾイルオキシエチル、γ-スルホプロピル、δ-スルホブチルなどが挙げら



れる。

【0066】アルケニル基としては例えばアリル基、アラルキル基としては例えばベンジル、フェネチル、スルホベンジルなど、アリール基としては例えばフェニル、トリル、クロロフェニル、スルホフェニルなどが挙げられる。

【0067】さらにR<sub>3</sub>で表されるうちの窒素原子或は酸素原子に結合する基としては、例えばアルキル、アルケニル、アラルキル、アリール、アシル、アルキルスルホニル、ヘテロ環などが挙げられ、二重結合で接続して

いてもよく、環を形成していてもよい。  
【0068】これらR<sub>3</sub>としては例えばジメチルアミノ、ジエチルアミノ、N-メチルアニリノ、1-ピペリジノ、1-モルホリノ、N-メチル-2-ピリジノアミノ、ベンジリデンイミノ、ジベンジルアミノ、N-アセチルメチルアミノ、ベンジルアミノ、アセトアミノ、N-メチルスルホニルアミノ、N-メチルウレイド、3-メチルベンゾチアゾリデンイミノなど、アルコキシ基として例えばメトキシ、エトキシ基などである。

【0069】Xで表される対イオンとしては、シアニン色素に通常用いられるアニオンで例えばクロールイオン、ブロームイオン、沃素イオン、チオシアン酸イオン、硫酸イオン、過塩素酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、四フッ化ホウ素イオン、メチル硫酸イオン、エチル硫酸イオンなどである。

【0070】又、分子内塩を形成することができる場合にはXは存在せず、分子内に2個の酸性基(スルホ、サルフェイト、カルボキシル等)が存在しているときにはアルカリ金属原子、有機アンモニウム等のカチオンを表す。

【0071】L<sub>1</sub>~L<sub>6</sub>はメチン基を表し、アルキル、アリール、アルコキシなどが置換されていてもよい。

【0072】以下、本発明の一般式(3)で表される具体的化合物例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

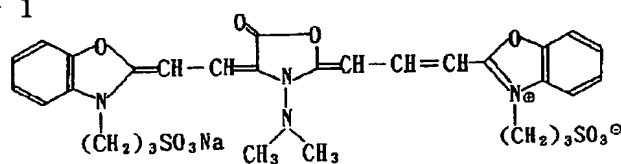
【0073】

【化16】

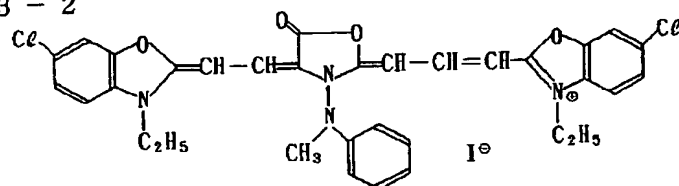
(16)

特開平6-194771

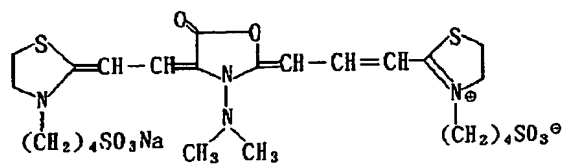
3 - 1



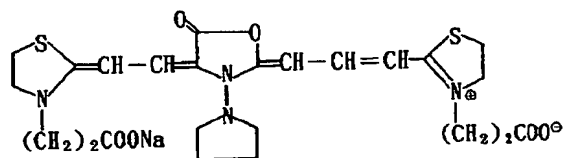
3 - 2



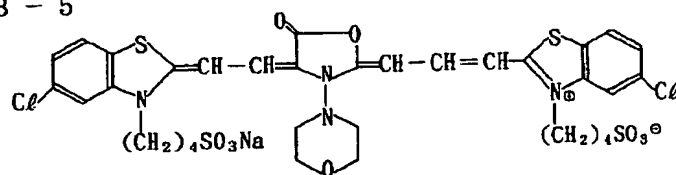
3 - 3



3 - 4



3 - 5



{0074}

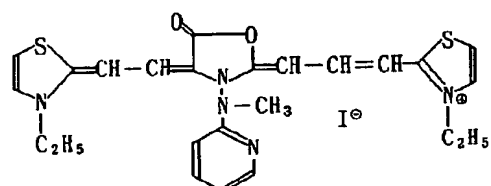
{化17}

(17)

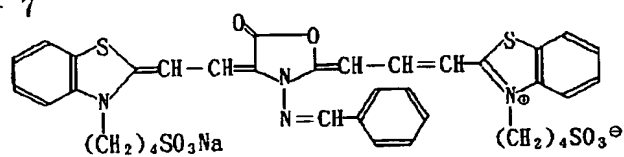
特開平6-194771

31  
3 - 6

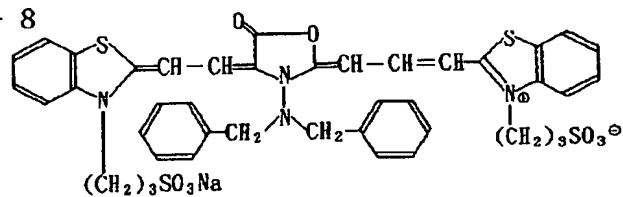
32



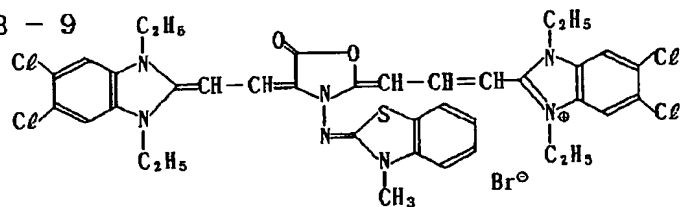
3 - 7



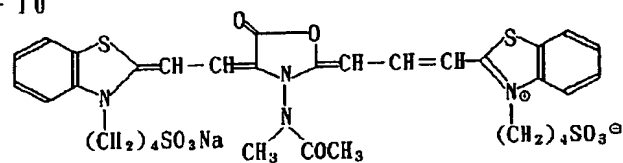
3 - 8



3 - 9



3 - 10

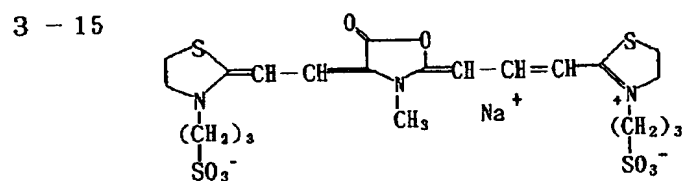
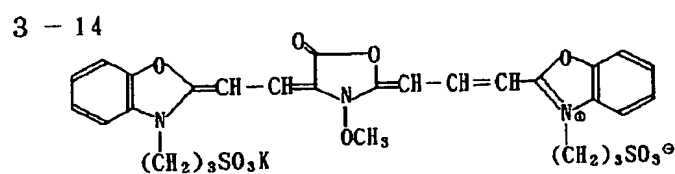
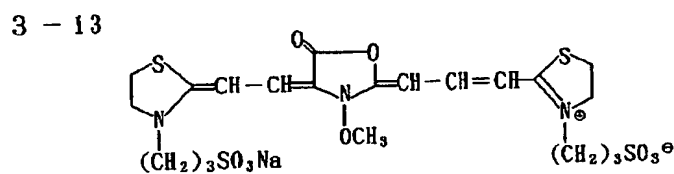
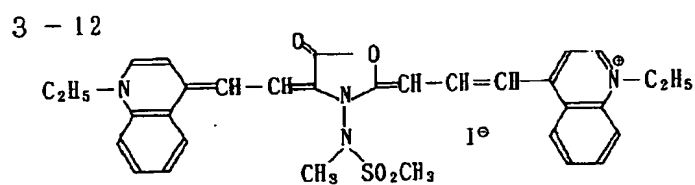
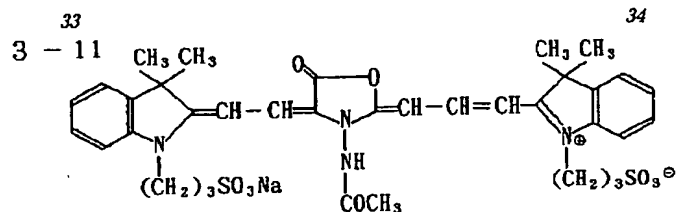


[0075]

[化18]

(18)

特開平6-194771

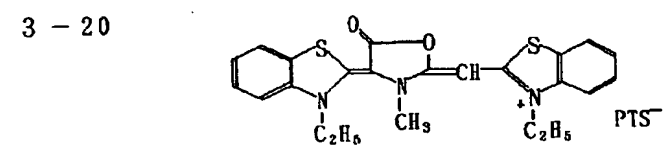
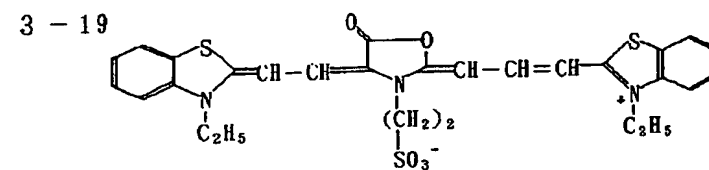
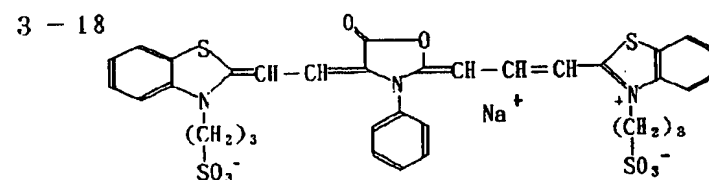
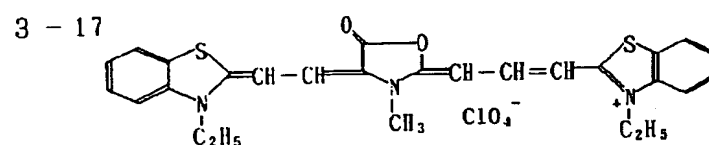
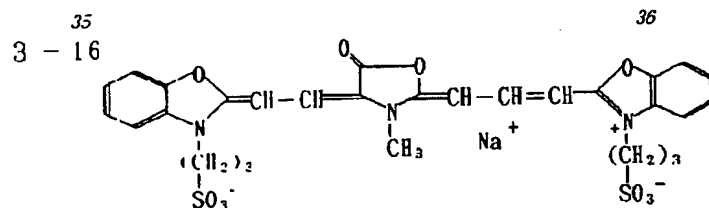


[0076]

[化19]

(19)

特開平6-194771



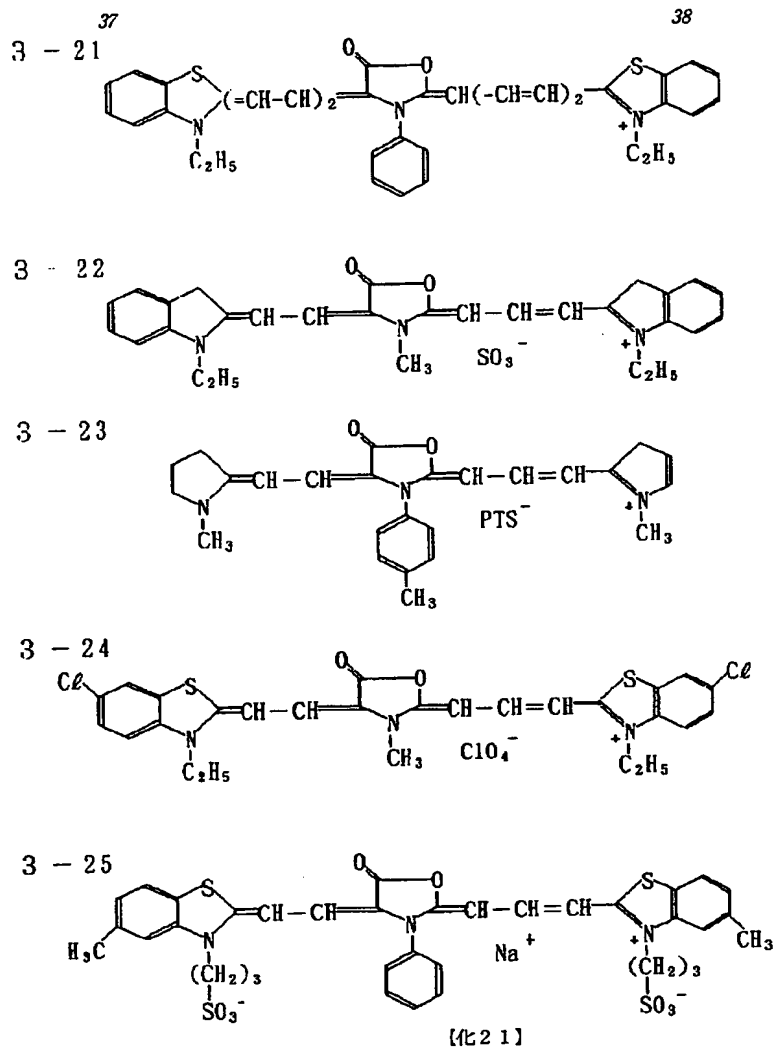
(PTS=P-トルエンスルホネート)

【化20】

【0077】

(20)

特開平6-194771

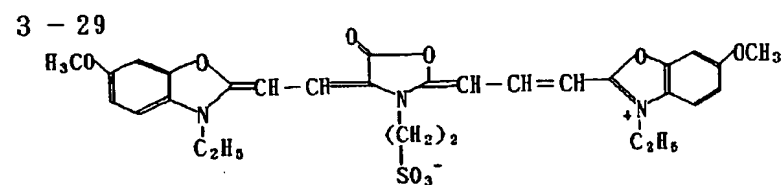
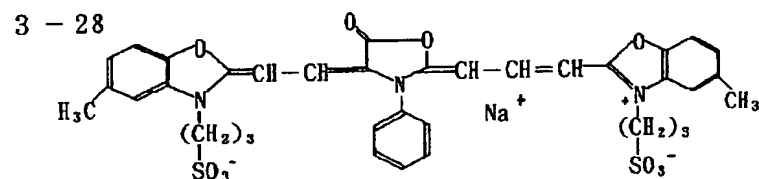
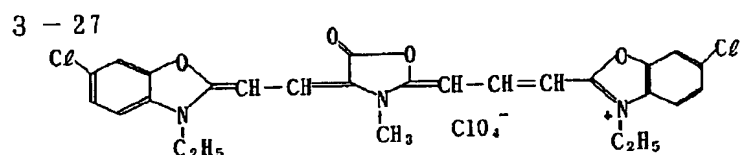
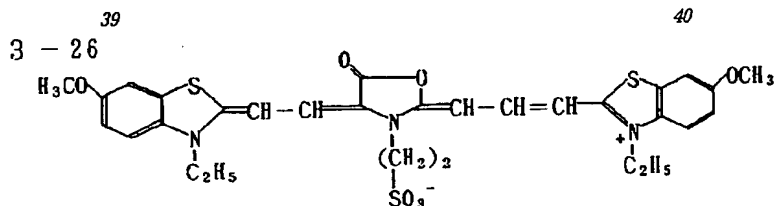


[0078]

[化21]

(21)

特開平6-194771



【0079】本発明の上記の色素は、下記一般式(4) 30\*で再結晶のような公知の方法によって精製して製造することができる。

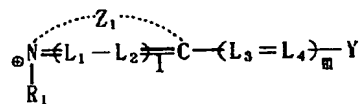
で表される化合物を無水酢酸及び有機塩基(例えばトリエチルアミン、ピリジン等)の存在下で、下記一般式

【0080】

(5) で表されるグリシン誘導体と加熱反応させ、次い\*

【化22】

一般式(4)



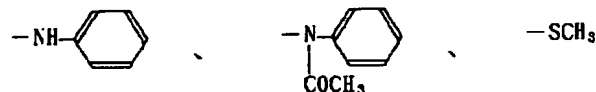
【0081】式中、Z<sub>1</sub>、R<sub>1</sub>、L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>、L<sub>3</sub>、L<sub>4</sub>及び 40※【0082】

1、mは前記一般式(1)と同義である。Yは求核反

【化23】

応で脱離され得る基で、例えば

※



【0083】などが挙げられる。

【0084】一般式(5) H<sub>2</sub>OC-CH<sub>2</sub>NH-R<sub>2</sub>

式中、R<sub>2</sub>は前記一般式(3)と同義である。

【0085】なお上記一般式(5)のグリシン誘導体 50

は、N-モノ置換又はN,Nジ置換ヒドラジン、又はアルコキシアミンとプロモ酢酸エチルとを、アルカリ又は有機アミンの存在下で反応させた後にケン化する方法、或は上記アミンとグリオキシル酸を反応させてシッフ塩基と

し、次いでパラジウム-炭素を触媒として接触還元する一般的方法で合成できる。

【0086】合成例1(例示色素3の合成法)

N-ジメチルアミノグリシン1.3gとアンヒドロ-2-(2-アニリノビニル)-3-(4-スルホプロピル)チアゾリニウムヒドロキシド6.8gを無水酢酸40mlに加え、 $\text{N}_2$ で過熱しながら一度にトリエチルアミン8mlを加えて5分間攪拌反応させる。

【0087】冷却後ジイソプロピルエーテルを加えて沈澱させ、沈澱物を酢酸ソーダ0.4gを溶かしたメタノール溶液20mlを加えて冷蔵庫中一夜放置すると結晶化する。粗結晶を20mlのメタノールに熱時溶解して再結晶すると目的の色素が得られた。

【0088】 $\lambda_{\text{max}}$  586.6nm(MeOH)  $\epsilon=161,000$   
NMR及びMASSスペクトルより所定の構造を確認できた。

合成例2(例示色素14の合成法)

N-メトキシグリシン1.2gとアンヒドロ-2-(2-アニリノビニル)-3-(3-スルホプロピル)-ベンゾオキサゾリニウムヒドロキシド8.3gを無水酢酸40mlに加え80℃に加熱しながら一度にトリエチルアミン8mlを加えると発熱しながら反応して青色溶液となる。5分間加熱した後冷却し、ジイソプロピルエーテルを加えて反応物を沈澱させた。沈澱物を10mlのメタノールに溶かし酢酸カリウム1.0gを含んだメタノール溶液10mlを加えると色素が析出した。

【0089】20mlのメタノールに熱時溶解して再結晶を行うことにより目的の色素が得られた。

【0090】 $\lambda_{\text{max}}$  602nm(MeOH)  $\epsilon=195,500$   
NMR及びMASSスペクトルより所定の構造を確認できた。

【0091】上記一般式(1)～(3)で示される化合物をハロゲン化銀乳剤に使用するには、塗布液中に添加溶解せしめるか、水あるいはメタノール、エタノール、ジメチルホルムアミド、アセトン等の有機溶媒の単独もしくはそれらの混合溶媒を溶解して添加すればよい。高濃度で添加する場合は、水を溶媒として、活性剤の存在下で超音波またはディゾルバーによる分散を行ない粒径\*

\*0.01～1.0 $\mu$ の固体状微分散体として添加することが好ましい。但し、必要に応じて写真性能上影響のない範囲でハロゲン化銀乳剤層に隣接する層、例えば保護層、中間層にも添加することができる。

【0092】また本発明で用いる化合物をハロゲン化銀乳剤に添加する場合の使用量についてはハロゲン化銀乳剤の種類、化合物の種類によっても異なるが、通常ハロゲン化銀1モル当り $5 \times 10^{-6} \text{mol} \sim 2 \times 10^{-1} \text{mol}$ の範囲がよい。

【0093】本発明に係る化合物をハロゲン化銀乳剤に添加する時期は任意の時期でよいが物理熟成から化学熟成終了後の塗布直前までの任意の時期に添加するのが望ましい。

【0094】また、本発明で用いる前記一般式(1)～(3)で示される化合物は単独で用いてもよく、2種類以上併用してもよい。また本発明外の増感色素あるいは強色増感剤と組み合わせて用いてもよい。

【0095】本発明に用いられるハロゲン化銀写真感光材料は公知の各種ハロゲン化銀乳剤調製技術、添加剤、支持体等を用いることができる。また、公知の各種処理剤、処理方法による処理を行うことができる。

【0096】

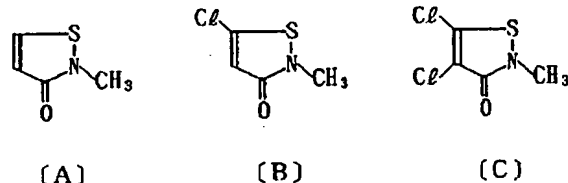
【実施例】以下に本発明の具体的実施例を述べるが、本発明の実施の態様はこれらに限定されるものではない。

【0097】実施例1

(ハロゲン化銀写真乳剤Aの調製) 同時混合法を用いて塩臭化銀乳剤(銀1モル当たり塩化銀65モル%)を調製した。この混合時に $\text{K}_2\text{IrCl}_6$ を銀1モル当たり $8 \times 10^{-7}$ モル及び $\text{Na}_2\text{RhCl}_6$ を $1 \times 10^{-7}$ モル添加した。得られた乳剤は、平均粒径0.20 $\mu\text{m}$ の立方体単分散度粒子(変動係数10%)からなる乳剤であった。本発明の増感色素を表1に示す量添加した後、常法により水洗、脱塩した。その後化合物(A) (B) (C)の混合物を添加した後、金・硫黄増感を施して乳剤Aを得た。

【0098】

【化24】



【0099】(ハロゲン化銀写真感光材料の調製) 両面に厚さ0.1 $\mu\text{m}$ の下塗層(特開昭59-19941号の実施例1参照)を施した厚さ100 $\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム的一方の下塗層上に、下記処方(1)のハロゲン化銀乳剤層をゼラチン量が1.5g/ $\text{m}^2$ 、銀量が3.2g/ $\text{m}^2$ になる様に塗設し、更にその上に下記処方(2)の乳剤処方(1)(ハロゲン化銀乳剤組成)

保護層をゼラチン量が1.0g/ $\text{m}^2$ になる様に塗設し、又反対側のもう一方の下塗層上には下記処方(3)に従ってバック層をゼラチン量が2.4g/ $\text{m}^2$ になる様に塗設し、更にその上に下記処方(4)のバック層保護層をゼラチン量が1g/ $\text{m}^2$ になる様に塗設して試料を得た。

【0100】



(23)

特開平6-194771

43

44

ゼラチン

乳剤層として1.5g/m<sup>2</sup>になる量

ハロゲン化銀乳剤A 銀量

3.2g/m<sup>2</sup>

安定剤：4-メチル-6-ヒドロキシ-1,3,3a,7-テトラザインデン

30mg/m<sup>2</sup>

光増感剤：アデニン

10mg/m<sup>2</sup>

1 フェニル-5-メルカプトテトラゾール

5mg/m<sup>2</sup>

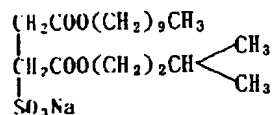
界面活性剤：サポニン

0.1g/m<sup>2</sup>

【0101】

\* \* 【化25】

S - 1

8mg/m<sup>2</sup>

【0102】

ヒドワリン誘導体 H-1

25mg/m<sup>2</sup>

H-3

2mg/m<sup>2</sup>

造核促進剤

(17)

10mg/m<sup>2</sup>

(9)

20mg/m<sup>2</sup>

ラテックスポリマー

1.0g/m<sup>2</sup>

(メチルアクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸及び2-アセトアセトキシエチルメチルアクリレートのコポリマー)

ポリエチレングリコール分子量4000

0.1g/m<sup>2</sup>

処方(2)

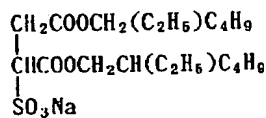
ゼラチン

0.9g/m<sup>2</sup>

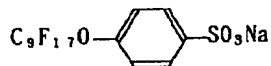
【0103】

※ ※ 【化26】

界面活性剤：S-2

10g/m<sup>2</sup>

界面活性剤：S-3

5mg/m<sup>2</sup>

マット剤：平均粒径3.5μmの単分散シリカ

10mg/m<sup>2</sup>

硬膜剤：1,3-ビニルスルホニル-2-

プロパノール

40mg/m<sup>2</sup>

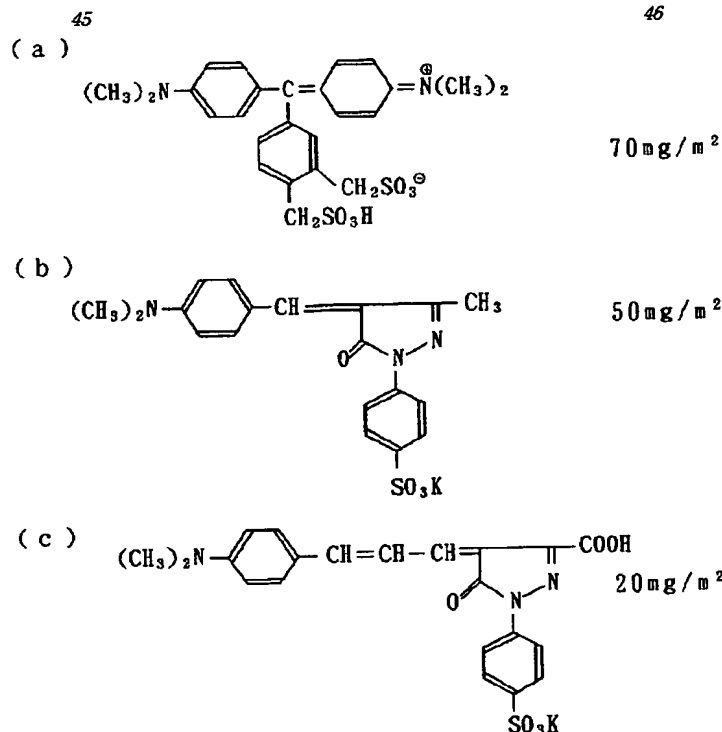
【0104】処方(3) (バック層組成)

【化27】

【0105】

50

(24)



【0106】

ゼラチン	2.4 g/m <sup>2</sup>
界面活性剤：サポニン	0.1 g/m <sup>2</sup>
：S-1	6 mg/m <sup>2</sup>
コロイダルシリカ	100 mg/m <sup>2</sup>
処方(4) [パッキング保護層組成]	
ゼラチン	1 g/m <sup>2</sup>
マト剤：平均粒径3.5 μmの単分散ポリメチルメタクリレート	40 mg/m <sup>2</sup>
界面活性剤：S-2	10 mg/m <sup>2</sup>
硬膜剤：グリオキザール	35 mg/m <sup>2</sup>

【写真性能及び残色の評価】得られた試料にウエッジを密着して、He-Neレーザーにて2×10<sup>4</sup>秒露光を与え、下記に示す組成の現像液及び定着液を投入したコニカ(株)社製迅速処理用自動現像機GR-26SRにて下記条件で処理した。

【0107】得られた試料を光学濃度計コニカPDA-65で濃度測定をし、試料No. 1の濃度2.5に於ける感度を100とした相対感度で示した。

【0108】また露光をかけずに上記と同様の処理をした試料の残色による白色光の吸光濃度を測定した。濃度値が0.08を上回る試料については強い青～紫色の残色がみられ一般製版用としては大きな欠点とされるレベルである。

【0109】[高温保存における黒ボツの評価] 上記で

得られた試料を23℃、50%RHの条件で24時間保存後2つに折半し、それぞれを防湿袋に密閉包装し、一方はさらに23℃で3日間放置した。(保存I) 残りの一方は高温保存用として55℃で3日間放置した。(保存II) これら2種の試料をそれぞれ大日本スクリーン[株]製、製版用スキャナーSG-747RUにて50%の網点パターン露光を行った。この試料を上記の評価と同じようにして現像処理を行った。

【0110】得られた試料を電子画像アナライザーを用いて網点内未露光部分を走査し、1個の未露光網点面積内の黒ボツ(直径10 μm以上のもの)の数を計測した。保存Iの試料No. 1の数を基準にして対数による変化値で表した。即ち

$\Delta \log(\text{黒ボツ}) = \log(\text{試験試料の黒ボツの数})$

(25)

特開平6-194771

47

48

／（保存Iの試料No. 1の黒ボツの数）

現像液組成1

亜硫酸カリウム	50.0g
ハイドロキノン	20.0g
4-メチル-4-ヒドロキシメチル-1-フェニル-3-ピラゾリドン	1.0g
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	2.0g
炭酸カリウム	12.0g
臭化カリウム	5.0g
5-メチルベンゾトリアゾール	0.3g
ジエチレングリコール	25.0g
化合物（d）	0.1g

水を加えて1リットルとし、pHは水酸化カリウムにより10.4に調整した。 \* 【0111】

定着液処方

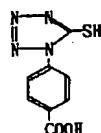
チオ硫酸アンモニウム（72.5%W/V水溶液）	200ml
亜硫酸ナトリウム	17g
酢酸ナトリウム・3水塩	6.5g
硼酸	6.0g
クエン酸ナトリウム・2水塩	2.0g
純水（イオン交換水）	17ml
硫酸（50%W/Vの水溶液）	2.0g
硫酸アルミニウム（Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 換算含量が8.1%W/Vの水溶液）	8.5g

定着液の使用時に11に仕上げて用いた。この定着液の pHは酢酸で4.8に調整した。 【0114】

【0112】

【化28】

化合物（d）



（工程）	（温度）	（時間）
現像	35℃	12秒
定着	35℃	10秒
水洗	30℃	10秒
乾燥	50℃	13秒
合計		45秒

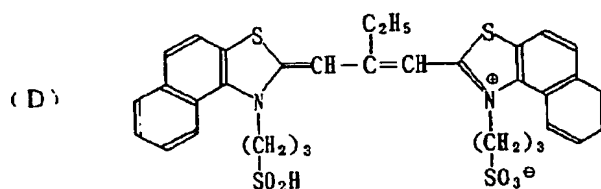
30 結果を表1に示す。

【0115】

【表1】

【0113】（現像処理条件）時間はワタリの時間を含む。

No	式(1)~(3)化合物 No	添加量(mg/m <sup>2</sup> )	感 度	残 色	デルタlog(黒ボツ)		備 考
					保存 I	保存 II	
1	1)	2.0	100	0.10	0	0	比 較
2	1-2	4.0	120	0.06	-0.60	-0.55	本発明
3	"	8.0	140	0.07	-0.70	-0.55	"
4	1-5	4.0	120	0.06	-0.55	-0.50	"
5	"	8.0	150	0.07	-0.60	-0.45	"
6	2-1	4.0	130	0.06	-0.60	-0.55	"
7	"	8.0	150	0.07	-0.60	-0.55	"
8	2-3	4.0	130	0.06	-0.60	-0.55	"
9	"	8.0	150	0.07	-0.70	-0.65	"
10	3-5	4.0	150	0.05	-0.80	-0.80	"
11	"	8.0	180	0.06	-0.90	-0.85	"
12	3-15	4.0	160	0.04	-0.85	-0.80	"
13	"	8.0	190	0.05	-1.00	-0.95	"



【0116】表1の結果から本発明の試料No. 2~13は比較試料No. 1に比べて高感度で残色も低く、さらに高温下での黒ボツの発生が少ないことがわかる。

【0117】

【発明の効果】本発明により赤色波長域に高感度を有し、かつ現像処理後の残色汚染の少なく、しかも高温下で保存した場合にも黒ボツの発生が少ないハロゲン化銀写真感光材料を提供することができた。

30